

SYNTEZY POCHODNYCH CHINOLINY

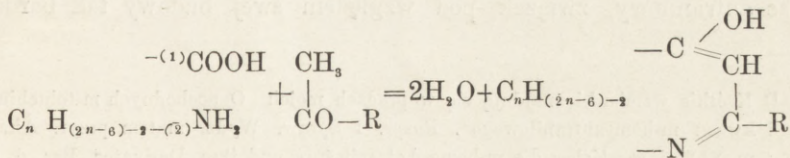
napisał

Stefan Niementowski.

(Rzecz przedstawiona na posiedz. Wydz. matem.-przyr. dnia 3. lipca 1893 roku;
ref. członek Olszewski).



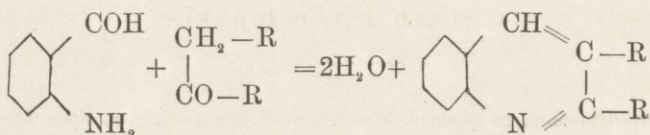
Gdy przed kilku laty pracowałem nad pochodniami kwasu m-antranilowego CH_3 (1). NH_2 (3). COOH (4), zauważyłem, że jeśli się go dłuższy czas gotuje z acetyloctanem etylowym $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, to powstaje nowy związek, krystalizujący się w igłach, nie topniejących nawet w temp. 340°C . Pomimo, że związku tego wówczas nie rozbierałem, ani dokładniej nie badałem, uważałem go za pochodny chinoliny, a w działaniu całem widziałem pojedynczy wyraz ogólnej reakcyi, która w mniemaniu mojem winna się odbywać między o-amidowanymi kwasami aromatycznymi, a ketonami, aldehydami lub ketonokwasami, w myśl równania:



Prace prowadzone pod innymi względami tudzież i trudności z jakimi było połączone przygotowanie potrzebnych materiałów były powodem,

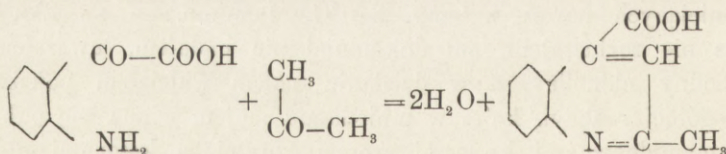
iz dopiero w lat sześć po wykryciu owych działań podają o nich obszerniejszą wiadomość¹⁾.

Syntezy pochodnych chinoliny były w owym czasie na porządku dziennym; wielu wybitnych chemików pracowało na tem polu z takim powodzeniem, iż wobec nawału ciągle się ukazujących nowych publikacyj i zgłoszeń patentowych, obawiałem się, bym pracami mojemu nie wkroczył w dziedzinę już przez innych objęte, lub co łatwo zdarzyć się może w podobnych przypadkach, by się nie mozolić równocześnie z innymi nad temi samemi zagadnieniami. Obawy pod tym względem były tem bardziej uzasadnione, iż niektórzy chemicy podobnemi drogami dochodzili do syntez pochodnych chinoliny. Tak np. Friedländer i C. F. Göhring²⁾ w latach 1882—83, opisali ogólną metodę otrzymywania zasad chinolinowych z aldehydu o-amidobenzalowego i rozmaitych alifatycznych aldehydów, ketonów i ketonokwasów:



Tą drogą z aldehydu octowego otrzymali chinolinę z acetonu chinaldina, z acetofenonu α -fenylocholinę, z aldehydu fenylactowego, β -fenylocholinę, z acetylactanu etylowego kwas α -lepidinowy. Czynnikiem kondensującym we wszystkich przypadkach był ług sodowy.

W parę lat później Pfitzinger³⁾ kondensując kwas izatynowy wytworzony z izatyny i 5% ługu sodowego z acetonem, z acetofenonem lub desoxybenzoiną w temperaturze kąpieli wodnej, otrzymywał kwasy karbonowe, pochodne chinoliny np.



Wobec tych faktów było rzeczą w wysokim stopniu prawdopodobną, że i kwas antranilowy, związek pod względem swej budowy tak bardzo

¹⁾ Krótkie wzmianki znajdują się w pracach moich „O pochodnych m-toluchina-zoliny i kwasu m-homoantranilowego“. Rozpr. i Spraw. Wydz. matem.-prz. Akad. Umiej. tom XIX. i w „Ueber die m-homo-Antranilsäure und ihre Derivate“ Ber. d. d. chem. Ges. XXI. 1540.

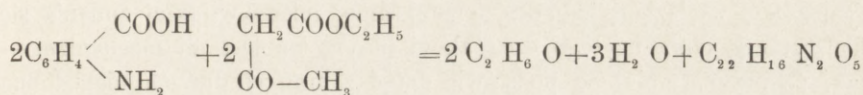
²⁾ Paul Friedländer und C. F. Göhring: Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 1833.

³⁾ W. Pfitzinger: Journ. f. pr. Chem. [2]33, 100. 38,582.

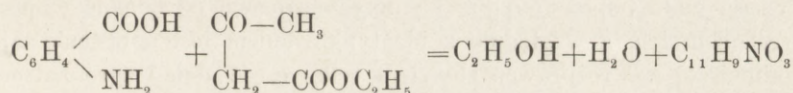
zbliżony do aldehydu o-amidobenzalowego, w odpowiednich warunkach doprowadzać musi do pochodnych chinoliny. Wreszcie znana okoliczność wytwarzania się tego kwasu a względnie jego pochodnych z związków chinolinowych w procesach utleniania, wskazywała, że skoro kwas ten jest produktem odbudowy ciał chinolinowych, tedy w pewnych razach na drodze syntezy przez użycie ciał drugich, będzie mógł posłużyć do otrzymywania tych skomplikowanych połączeń aromatycznych.

Gdy w ostatnich latach zawodzić zaczęły przesadne nadzieje, jakie łączono zrazu z wszystkimi zdobyczami syntetycznymi w dziedzinie ciał chinolinowych w celu syntetycznego otrzymywania chininy lub środków któreby ją zastąpiły, ostygł nieco zapał pracowników tej niwy. Tem samem dla chemika rozporządzającego mniejszymi środkami laboratoryjnymi stało się możliwem badanie tej interesującej grupy połączeń chemicznych. Powróciłem więc do dawnego tematu.

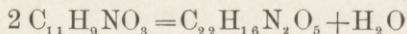
Rozebrałem wytwory kondensacyi kwasu m-homoantranilowego i antranilowego z acetyloctanem etylowym. Rozbiory te przekonały mię że kondensacya jest bardziej zawiła, aniżeli przypuszczałem. Jej przebieg wobec kwasu antranilowego wyrażałoby równanie:



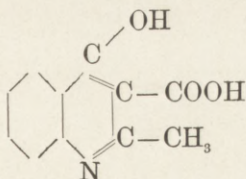
Otrzymany przy kondensacyi, wysoko topniejący związek okazywał drobinę niemal dwa razy tak wielką jak związek oczekiwany, który powinien był powstawać podług równania:



a pozostawał doń w stosunku bezwodnika:

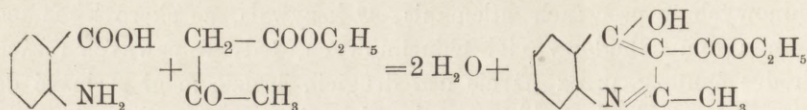


Jednak prócz tego ciała powiodło mi się wydzielić także związek składu $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$, który nawet przy dokładniejszym badaniu okazał się identycznym z kwasem γ -oxy- β -chinaldinowym



otrzymanym już dawniej na innej drodze przez M. Conrada i L. Lim-

pacha ¹⁾. Tem samym w tym specjalnym przypadku możliwym było dokładne określenie mechanizmu działania, które odpowiadać musi szematowi

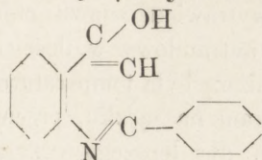


a które jak z tego widoczne, zbliża się najbardziej do typu reakcyj Friedländera i Göhringa. Natomiast druga część działania, wytworzenie się ciała natury bezwodnikowej, pozostawała na razie niewyjaśnioną. Gdy rozmaite, ku temu właśnie celowi z samym bezwodnikiem przedsiębrane doświadczenia nie doprowadzały do rezultatu, rozszerzyłem reakcyę na inne ketony, ketonokwasy i t. p. w nadziei że wyniki tam uzyskane dadzą się zużytkować do rozwinięcia ogólnej teoryi tych działań. Stosowałem więc kolejno w miejsce acetyloctanu etylowego do kondensacyi z kwasem antranilowym i m-homoantranilowym, etylacetyloctanu etylowego, benzoyloctanu etylowego, acetofenonu, kwasu przypalno-gronowego, oenantolu, estrów kwasów malonowego i bursztynowego itp.; tymczasem znalazłem jednak, że w tej samej mierze w jakiej zmienia się konstytucya ciała użytego do reakcyi innym też jest jej mechanizm — tak, że przynajmniej na podstawie dotąd zebranych danych, niepodobna tych działań wyrazić pewnem typowem równaniem szematycznym.

Prawie we wszystkich dotąd badanych przypadkach powstają różnorodne pochodne γ -oxychinoliny, po części związki dotąd nie znane, po części ciała poprzednio już na innych drogach otrzymane i opisane. Określeniem ich, a względnie z identyfikowaniem jestem obecnie zajęty. W niniejszej zaś rozprawce złożyłem tylko część dotąd zgromadzonego doświadczalnego materiału, w tem następstwie, w jakim on ze względu na swą istotę najłatwiej może być przejrzany i uporządkowany w pewną organiczną całość.

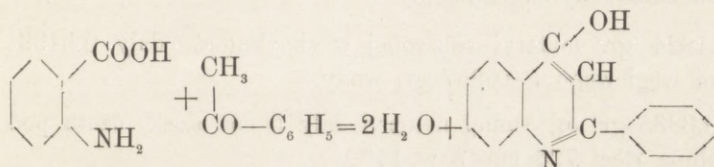
¹⁾ M. Conrad u. L. Limpach: Ber. d. d. chem. Ges. XXI. 1975.

Kondensacya kwasu antranilowego z acetofenonem.

Py- α -feryl- γ -oxychinolina.

Część doświadczalną mojej pracy rozpoczynam od opisu przebiegu kondensacyi kwasu antranilowego z acetofenonem, z powodu że reakcyja ta co do natury swej z pomiędzy wielu innych najprostsza, nie zostawia szerokiego pola dowolnym teoretycznym dociekanom.

Już z góry można było przewidzieć, że ciała te będą oddziaływały na siebie podług szematu



że tedy doprowadzą do γ -oxy- α -ferylchinoliny, ciała otrzymanego już poprzednio przez rozmaitych badaczy innemi drogami. Doświadczenia potwierdziły to przypuszczenie.

Jeśli w kąpeli metalowej ogrzewamy w kolbce ilości kwasu antranilowego i acetofenonu równe co do ciężaru, odpowiada to małemu nadmiarowi acetofenonu po nad ilość teoretycznie obliczoną dla równych drobin, do temperatury około 120—130°C., to zauważymy wkrótce w oleistym płynie kropelki wody, które w rurce chłodnikowej zagęszczone wpadają napowrót do cieczy i wywołują syczenie. Równocześnie u ujścia rury chłodnikowej można wykazać zapomocą flaszki napełnionej rozcynem wodnika barowego silne wywiązywanie się bezwodnika węglowego, który powstaje wskutek rozkładu pewnej części kwasu antranilowego na anilinę i bezwodnik węglowy. Gdy koniec reakcyi nie wyróżnia się tak w tem jak i w innych poniżej opisywanych działaniach żadnemi szczególniejszemi znamionami, ogrzewam zwykle dla uzyskania pewności, iż reakcyja posunęła się możliwie najdalej, całą ciecz kilkanaście lub nawet kilkadziesiąt godzin. Ostygły wytwór działania masę stałą, zalewam ługiem sodowym i wytrawiam eterem. Rozcyny eterowe pozostawiam wtedy po wyparowaniu pewną ilość niezmienionego acetofenonu obok aniliny i wysoko wrzącego (około 300—320°) oleju,

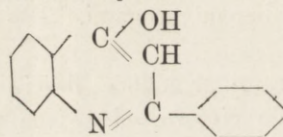
który jest widocznie produktem zagęszczenia tych obydwu ciał, a którego dotąd nie zbadano. Wodny alkaliczny płyn ukwaszam kwasem octowym i nie troszcząc się dalej o wydzielający się przytem w płynie brudno zielonawy osad, wytrawiam znowu eterem. Do eteru przejdzie teraz niezmieniony kwas antranilowy w ilościach tem znaczniejszych im krócej ogrzewano i im niższą była temperatura kąpeli. Powstały w płynie zawieszony osad zbieram na sączku, przemywam wodą, z wysokoku krystalizuję, rozpuszczam dla lepszego oczyszczenia w rozwodnionym ługu sodowym i z rozczyntu tego strącam bezwodnikiem węglowym, poczem znowu po przemyciu osadu na sączku wodą, przekrystalizowuję z rozwodnionego wysokoku. Otrzymuje się w ten sposób materiją żółtawo zabarwioną, skryształizowaną w wydłużone pryzmatyczne blaszki lub igły. Poddaję je destylacji i ponownemu krystalizowaniu z rozwodnionego wysokoku. Otrzymuje się czysty związek, który się topi w około 250°C i ma skład oxyfenylchinoliny:

I) 0.1824 gr. materiji osuszonej w ekzykatorze dały 0.5433 gr. bezwodnika węglowego i 0.0857 gr. wody.

II) 0.0833 gr. tej samej materiji dały 5 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem słupa rtęci 726 cm. a w 14°C.

Oblicza się dla:

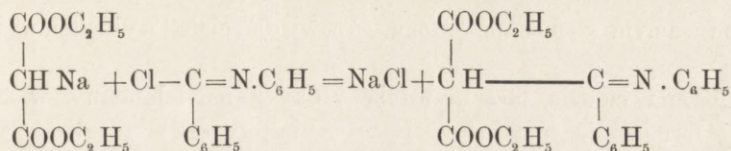
Znaleziono:



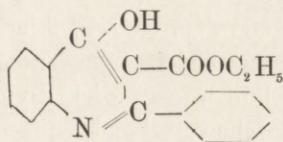
	I		II	
C ₁₅ . . .	180	81.45%	81.24%	—
H ₁₁ . . .	11	4.98	5.22	—
N . . .	14	6.33	—	6.74%
O . . .	16	7.24	—	—
	<u>221</u>	<u>100.00</u>		

Rozebrana oxyfenylchinolina okazała się w dalszym ciągu identyczną z Py-z-fenyl-γ-oxychinoliną otrzymaną po raz pierwszy w roku 1885 przez F. Justa ¹⁾. Chemik ten wytworzył z benzanilidimidochlorku i estru kwasu sodomalonowego

¹⁾ Feodor Just: Ber d. d. chem. Ges. XVIII, 2634, XX, 1464 i 1466.

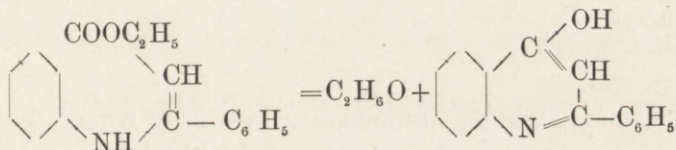


kwas anilbenzenylmalonowy, ciało które w 150° wskutek wystąpienia wysoko etylowego zagęszcza się na ester etylowy β-kwasu α-fenyl-γ-oxychinolinowego



Ten ogrzany np. w formie swej soli srebrowej, traci bezwodnik węglowy i przechodzi w α-fenyl-γ-oxychinolinę.

Tenże sam związek otrzymali w parę lat później Conrad i Limpach¹⁾ z benzoyloctanu etylowego i aniliny, skutkiem zagęszczenia powstającego w pierwszej linii estru kwasu β-fenylamidofenylakrylowego w temp. 250°C.:



i wreszcie równocześnie z nimi L. Knorr²⁾ z anilidu kwasu benzoyloctowego, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Wszyscy ci badacze podają dla związku tego temperaturę topności 253°C. Ciało moje wobec wszystkich innych zgodnych własności topniało parę stopni niżej. Dla przekonania się więc o tożsamości tych związków destylowałem moją oxyfenylehinolinę z pyłem cynkowym w temp. silnego żaru. Otrzymałem przytem żółty, krystalicznie krzepący destylat, który przekrystalizowany z wysoko topniał w 84°C. i okazywał zresztą wszystkie własności Py-α-fenylehinoliny opisanej przez Grimaux³⁾ oraz Doebnera i Millera⁴⁾. Wobec tego faktu konstytucya mojego związku nie może już żadnej ulegać wątpliwości; wyraża się

¹⁾ M. Conrad i L. Limpach: Ber. d. d. chem. Ges. XXI. 521.

²⁾ Ludwig Knorr: Annal. d. Chem. 245. 377.

³⁾ Grimaux: Comptes rendus 96. 584.

⁴⁾ Doebner u. v. Miller: Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 1664.

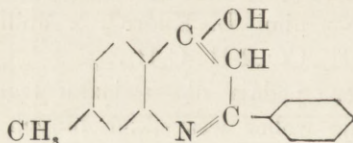
ona tym samym szematem, który odpowiada ciału wykrytemu przez F. Justa.

Opisana metoda otrzymywania γ -oxy- α -fenylechinoliny w swojej obecnej formie nie nadaje się jeszcze niestety do wytwarzania większych ilości tego ciała, pomimo, że posługuje się związkami, które stosunkowo łatwo mogą być otrzymane, a które, od pewnego czasu nawet znajdują się w handlu. Zapomocą niej otrzymuje się zaledwie 3—5% chemicznie czystej materji z ilości teoretycznie obliczonej.

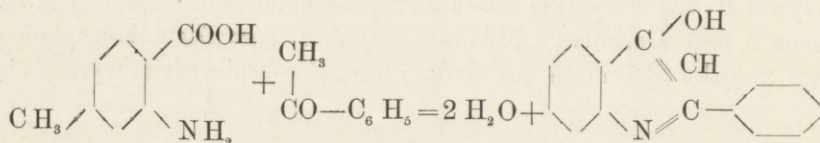
Wobec tego faktu starałem się wszelkimi sposobami podwyższyć wydajność reakcyi. Przeprowadzałem ją w rurach zatopionych bez żadnej widocznej korzyści lub w obecności czynników, przyciągających chciwie wodę, a więc działających kondensująco. Jako takich używałem kolejno zgęszczonego kwasu siarkowego, chlorku cynkowego, odwodnionego octanu sodowego i wreszcie bezwodnika kwasu fosforowego. Z tych na razie skutecznym okazał się octan sodowy, który wprowadzony w reakcyę w stanie sproszkowanym w równej ilości kwasu antranilowego, absorbuje wodę uwalniającą się przy kondensacyi i podnosi wydatek o parę procent. Znacznie pomyślniejszego rezultatu spodziewam się po bezwodniku fosforowym, ale odpowiednich doświadczeń jeszcze nie ukończyłem.

Kondensacya kwasu m-homoantranilowego z acetofenonem.

Py- α -fenyl- γ -oxy-Bz-m-toluchinolina.



W podobnych zupełnie warunkach jak opisane dla kwasu antranilowego, odbywa się kondensacya kwasu m-homoantranilowego i acetofenonu, według równania:



Doprowadza ona do najbliższego homologu γ -oxy- α -fenylechinoliny $C_{15}H_{11}NO$, do zasady składu empirycznego $C_{16}H_{13}NO$, związku pochodnego m-toluchinoliny. Analogia ciał wchodzących w działanie wyklucza

przypuszczenie, że kondensacya w tym przypadku inaczej by się mogła odbyć, aniżeli pod wpływem kwasu antranilowego i acetofenonu.

Strona doświadczalna niniejszego procesu jest tylko dalszem konsekwentnem zastosowaniem tego wszystkiego co przytoczyłem powyżej o otrzymywaniu γ -oxy- α -fenylchinoliny. Do działania wprowadzam równie co do ciężaru ilości kwasu m-homoantranilowego (t. top. 177°C .), acetofenonu i odwodnionego octanu sodowego w stanie dokładnie rozmieszonym do kolbki i ogrzewam z podniesioną rurą chłodnikową w kąpeli metalowej przez kilkanaście lub nawet kilkadziesiąt godzin w temperaturze $150\text{--}170^{\circ}\text{C}$. Znacznie wyższą temperaturę kąpeli usprawiedliwia większa trwałość kwasu m-homoantranilowego, ulegającego dopiero w temperaturze topliwości 177°C . rozkładowi na bezwodnik węglowy i m-toluidynę. Większa trwałość kwasu tego jest też powodem, że wydajność γ -oxy- α -fenyl-m-toluchinoliny jest nieco większa niż γ -oxy- α -fenylchinoliny. Sposoby wydzielenia produktu kondensacyi pozostają niezienne, winienem tylko zauważyć, że stosunkowo dość znaczne ilości zasady zbierają się w płynach eterowych, szczególnie podczas ekstrakcy płynu ukwaszonego kwasem octowym, na powierzchni kawałków chlorku wapniowego, użytego do osuszenia eteru. Należy je tedy ocalić, rozpuszczając chlorek wapniowy we wodzie i gromadząc na filtrze nierozpuszczalny osad; ten ostatni przedstawia prawie czysty produkt kondensacyi. Toż samo zresztą odnosi się także do niższego homologu omawianego związku.

Znacznym bardzo postępem w otrzymywaniu γ -oxy- α -fenyl-m-toluchinoliny jest wprowadzenie do działania bezwodnika fosforowego jako czynnika kondensującego. Mała w poprzednim przypadku wydajność produktu kondensacyi, wzrasta w niniejszym w trójnasób. Do reakcyi wprowadzam na 1 część kwasu m-homoantranilowego, 1 część acetofenonu i 0.5 do 1 części bezwodnika fosforowego P_2O_5 . Sposób ogrzewania pozostaje niezmieniony, sam czas trwania działania może być skróconym bez żadnej szkody. Otrzymany stop zalkalizowuję ługiem sodowym, oddzielam eterem od olejów, a zawieszony w alkalicznym płynie w grupki igieł skryształizowany, żółto-zielony produkt kondensacyi zbieram na sączku, wodą przemywam i osuszam, poczem wyskokiem wrzącym wytrawiam. Podgrzeszone wyciągi wyskokowe osadzają po upływie dłuższego czasu na dnie naczynia krótkie złoto-żółte pojedyncze igiełki, lub ciemno brunatne ze zbicia się igieł powstałe kulki, które topnieją z równoczesnem wyszumieniem w 270°C . Barwa ich zdaje się pochodzi od jakiegoś żółtego barwika, który w podrzędnej ilości wytwarza się podczas kondensacyi wobec bezwodnika fosforowego, a którego na razie oddzielić nie mogłem.

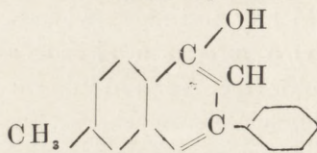
Barwy tej nie okazują preparaty otrzymane przez zagęszczenie wobec odwodnionego octanu sodowego lub bez użycia środków kondensujących, które są bezbarwne lub słabo brunatno zabarwione.

Oznaczając węgiel i wód z preparatu żółto zabarwionego, znalazł Br. Różański rzeczywiście nieco znaczniejsze zboczenie w zawartości węgla, które właśnie policzone być musi na karb owego barwika. Natomiast oznaczając azot z preparatu bezbarwnego, otrzymałem rezultat zupełnie zadowolający:

I) 0.2112 gr. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 0.6258 gr. bezwodnika węglowego i 0.1218 gr. wody. (Analizował: Br. Różański).

II) 0.0689 gr. istoty osuszonej w ekzykatorze dały 3.7 cm. sześć. azotu w 15.5°C. a pod 734 mm. ciśnienia.

Oblicza się dla



C ₁₆	192	81.70%
H ₁₈	13	5.53
N	14	5.96
O	16	6.81
		<hr/>	<hr/>
		235	100.00

Znaleziono

	I	II
	80.81%	—
	6.40	—
	—	6.05%
	—	—

α -Fenyl- γ -oxy-m-toluchinolina krystalizuje się w blaszki i spisy topniejące w 270°C. Istota ta jest rozpuszczalną w wyskoku, acetonie, chloroformie, dość trudno w benzolu; nierozpuszcza się w wodzie i eterze, co odpowiada jej charakterowi jako zasady chinolinowej. W wodnej zawieszynie gotowana z chlorkiem żelazowym barwi roztwór słabo brudno-pomarańczowo, zupełnie podobnie jak i jej niższy homolog, α -fenyl- γ -oxychinolina. α -Fenyl- γ -oxy-m-toluchinolina odpowiada i w tem α -fenyl- γ -oxychinolinie, że tak samo jak tamta jest równocześnie zasadą i kwasem; rozpuszcza się w ługach alkalicznych, tworząc przytem sole metaliczne, rozpuszcza się jednak i w skoncentrowanych kwasach, zamieniając się na odpowiednie sole kwasowe.

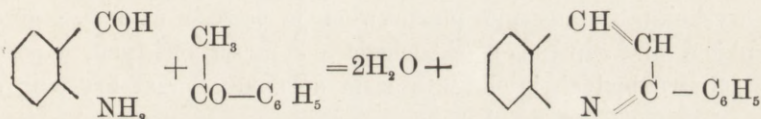
Z soli tych wytworzyłem chlorowodan gotując α -fenyl- γ -oxy-m-toluchinolinę ze zgęszczonym kwasem solnym. Sól ta jest w wodzie bardzo mało rozpuszczalną, z roztworów tych wydziela się w cieniutkich włosowatych igłach. Grubsze igły otrzymuje się z roztworów wyskokowych, które rozpuszczają znaczniejsze ilości tej materyi. Wszystkie

są żółtawe. Sól ta, zdaje się już przy osuszaniu ulega rozkładowi, dlatego nie rozbierałem jej.

Sól podwójna platynowa. Otrzymałem ją w formie żółtego krystalicznego osadu przez dodanie wodnego roztworu chlorku platynowego do wysokokowego silnie kwasem solnym ukwaszonego roztworu chlorowodanu. Osuszana w suszarce w 110°C. traci dość raptownie na ciężarze. Prawdopodobnie prócz wody krystalizacyjnej którą zawiera, ulega dysocjacji z wydzieleniem kwasu solnego. Przy analizie zamiast 13.82% które obliczają się jako zawartość soli podwójnej składu $(C_{16}H_{13}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4$, znalazłem tylko 11.90% platyny.

Sól sodowa krystalizuje się w cieniutkich igielkach z roztworów α -fenyl- γ -oxy-m-toluchinoliny w ługu sodowym. Zawiera wodę krystalizacyjną.

Obydwie reakcje powyżej opisane, kondensacja kwasu antranilowego z acetofenonem i kwasu m-h-antranilowego z acetofenonem, odpowiadają co do swego typu zupełnie reakcji Friedländera i Göhringa, służącej do otrzymywania α -fenylchinoliny z aldehydu o-amidobenzalowego i acetofenonu

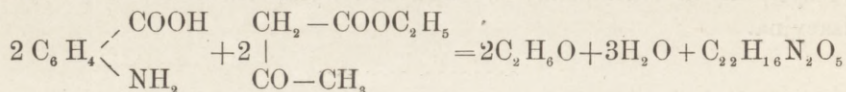


Obecność grupy karboxylowej w moim materiale syntetycznym powoduje wytwarzanie się pochodnych γ -oxychinoliny, podczas gdy u tamtych badaczy grupa aldehydowa dawała początek pochodnym samejże chinoliny. W specjalnym, tu przytoczonym przypadku otrzymali oni zasadę identyczną z tą która powstaje z mojej γ -oxy- α -fenylchinoliny podczas destylacji z pyłem cynkowym. Nie ulega kwestyi, że wskutek destylacji α -fenyl- γ -oxy-m-toluchinoliny z pyłem cynkowym będzie można otrzymać najbliższy homolog tamtej zasady, reakcja, której urzeczywistnieniem obecnie jestem zajęty.

¹⁾ P. Friedländer u. C. F. Göhring: Ber: d. d. chem. Ges. XVI. 1835.

Kondensacya kwasu antranilowego z acetyloctanem etylowym. (?) Bezwodnik $C_{22}H_{16}N_2O_5$.

We wstępie już zazaczyłem, że kondensacye kwasów antranilowych z acetyloctanem etylowym są procesami bardziej zawiłymi aniżeli kondensacye acetofenonu z kwasami antranilowymi. Przynajmniej przeprowadzając reakcyę w temperaturze wrzenia acetyloctanu etylowego dochodzi się do dwóch różnych wytworów działania. Przedewszystkiem podam drogę oddzielenia wyżej topniejącego, pod względem konstytucyi swej, dotąd bliżej niezbadanego ciała, które powstaje ze składników wprowadzonych w reakcyę w myśl równania:



Kwas antranilowy ogrzewam w kolbce kilkanaście godzin z pewnym nadmiarem po nad ilość teoretycznie obliczoną acetyloctanu etylowego nad wolnym płomieniem lub w kąpeli metalowej do temperatury wrzenia płynu. W płynie już w czasie gotowania wydzielają się białe igły produktu zagęszczenia się, które w ostygnięciu wytworze działania oddzielam od otaczającej je gęstwy, stosując nierozpuszczalność w zimnym wyskoku. Ostatecznie przemywam je jeszcze na filtrze gorącym wyskokiem dla zupełnego oddzielenia od części oleistych, a pozostałą masę żółtawo białych igieł oczyszczam do analizy przez krystalizowanie z wrzącego wyskoku amylowego.

W eksykatorze do stałej wagi osuszoną materję poddałem rozbiorem elementarnym:

I) 0.2377 gr. istoty dały 0.5965 gr. bezwodnika węglowego i 0.0900 gr. wody.

II) 0.1229 gr. istoty dały 7.6 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem 735 cm. a w temperaturze 11.5°C.

III) 0.1072 gr. istoty dały 6.3 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem 739.5 cm. a w temperaturze 14.7°C.

	Oblicza się dla		Znaleziono		
	C_{22}	$H_{16} N_2 O_5$	I	II	III
C_{22}	264	68.04%	68.44%	—	—
H_{16}	16	4.12	4.20	—	—
N_2	28	7.22	—	7.11%	6.73%
O_5	80	20.62			
	388	100.00			

Analizowany związek związek topnieje z równoczesnem czernieniem w 335°C.¹

Ten związek jest nierozpuszczalny we wszystkich organicznych rozczynnikach z wyjątkiem wrzącego wysoku amyłowego i lodowego kwasu octowego, które mogą być użyte do przekrystalizowywania go, i te jednak rozpuszczają tylko bardzo małe ilości nowego ciała. Z rozczynników tych wydziela się w włosowatych białych igłach.

Nierozpuszczalny w wodzie i w kwasach mineralnych. W żrących alkaliach rozpuszcza się, zamieniając się równocześnie w odpowiednie sole, które można też otrzymać gotując wodną zawiesinę dokładnie sproszkowanej materji z rozcżynami alkalicznych węglanów. Ze soli tych rozbiierałem sodową i barową, obie odznaczają się zdolnością krystalizowania w blaszki ze znaczną ilością wody krystalizacyjnej. Obie też zawierają ilości metalu wskazujące, iż nowa istota jest dwuzasadowym kwasem.

Sól sodowa. $C_{22}H_{13}N_2O_5Na_2 + 9H_2O$.

I) 0.1599 gr. soli osuszonej na powietrzu straciły w suszarce 0.04380 gr. wody.

II) 0.1149 gr. soli osuszonej w 11°C. dały 0.0401 gr. siarkanu sodowego co odpowiada 0.01299 gr. sodu.

	Oblicza się	Znaleziono	
		I	II
dla soli	$C_{22}H_{14}N_2O_5Na_2 + 9H_2O$		
wody	27.27 ⁰ / ₀	27.39 ⁰ / ₀	—
dla soli bezwodnej	$C_{22}H_{14}N_2O_5Na_2$		
sodu	10.64 ⁰ / ₀	—	11.30 ⁰ / ₀

Sól barowa $C_{22}H_{14}N_2O_5Ba + 9H_2O$. Dała bardzo niedokładny rezultat rozbioru, który tu przytaczam jedynie ze względu oznaczenia wody krystalizacyjnej.

I) 0.5316 gr. soli osuszonej na powietrzu straciły w 110°C. 0.1217 gr. wody.

II) 0.1257 gr. soli osuszonej w 110°C. dały 0.0595 gr. siarkanu barowego.

	Oblicza się	Znaleziono	
		I	II
dla soli	$C_{22}H_{14}N_2O_5Ba + 9H_2O$		
wody	23.65 ⁰ / ₀	22.72 ⁰ / ₀	—
dla soli bezwodnej	$C_{22}H_{14}N_2O_5Ba$		
baru	26.19 ⁰ / ₀	—	27.83 ⁰ / ₀

Gdy rezultat rozbiorów elementarnych mógł podać pewne wątpliwości co do chinolinowej natury nowego związku należało je przede wszystkim usunąć za pomocą stosownie obranych reakcyj chemicznych.

Najbardziej temu celowi odpowiadała destylacja z pyłem cynkowym. Przeprowadziłem ją też dwukrotnie z materiałami pochodzącymi z różnych wytworzeń, poświęcając raz 4.4 gr. inną znów razą 12 gr. tego cennego wytworu kondensacyi. Z piętnasto do dwudziestokrotną ilością pyłu cynkowego w rurze do spaleń żarzona materya, daje w obydwu razach jako destylat olej żółty o własnościach zasadowych a charakterystycznym zapachu chinoliny, który analizowałem raz w formie podwójnej soli platynowej, drugi raz w formie wolnej zasady. Wydatek oleju podczas destylacji jest dość dobry, dochodzi 25% ilości użytego produktu kondensacyi. Surowy olej w pierwszym razie rozpuściłem w eterze, od zanieczyszczeń odfiltrowałem, pozostałość po odpędzeniu eteru rozpuściłem w silnym kwasie solnym (przyczem płyn ciemnieje), i zadawałem z wolna małemi ilościami chlorku platynowego. W pierwszych partyach otrzymywałem osady brunatnawe, podczas ogrzania zupełnie ciemniejące, których bliżej nie badałem, dopiero z przesączy od nich nowemi ilościami chlorku platynowego strącone żółte osady poddałem rozbirowi po uprzednim przekrystalizowaniu ich z wody ukwaszonej kwasem solnym. Okazują formy długich pryzmatycznych igieł o temp. topliwości i rozkładu około 223°C. Zawierają wodę krystalizacyjną.

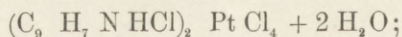
Rezultaty rozbirowów zestawiam obok obliczeń dla podwójnych soli platynowych chinoliny i metyl-chinoliny.

I) 0.2158 gr. materyi osuszonej na powietrzu dały 0.2512 gr. bezwodnika węglowego i 0.0627 gr. wody.

II) 0.2488 gr. materyi osuszonej w 104°C. dały 0.3065 gr. bezwodnika węglowego i 0.0584 gr. wody.

III) 0.2619 gr. materyi osuszonej w 104°C pozostawiły po wyżarzeniu w misce 0.0746 gr. platyny.

Oblicza się dla



C_{18}	216	. .	30.60%
H_{20}	20	. .	2.83
N_2	28	. .	3.97
Cl_6	213	. .	30.17
Pt	197	. .	27.90
O_2	32	. .	4.53
	706		100.00

$$(C_9 H_7 N \cdot HCl)_2 Pt Cl_4;$$

C ₁₈	. . .	216	. . .	32.24%
H ₁₆	. . .	16	. . .	2.39
N ₂	. . .	28	. . .	4.18
Cl ₆	. . .	213	. . .	31.79
Pt	. . .	197	. . .	29.40
		670		100.00

$$(C_{10} H_9 N \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$$

C ₂₀	. . .	240	. . .	34.38%
H ₂₀	. . .	20	. . .	2.86
N ₂	. . .	28	. . .	4.01
Cl ₆	. . .	213	. . .	30.52
Pt	. . .	197	. . .	28.23
		698		100.00

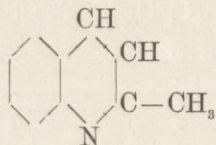
	Znaleziono		
	I	II	III
C . .	31.75%	33.59%	—
H . .	3.22	2.61	—
Pt . .	—	—	28.48%

W drugiej destylacji z pyłem cynkowym otrzymaną zasadę osuszyłem w roztworze eterowym stałym wodnikiem potasowym i dwukrotnie frakcjonowałem używając przytem termometru Zinckego. Cała ilość zasady przechodzi w temperaturze około 238°C. pod ciśnieniem 738 mm.

I) 0.2554 gr. tej istoty dały 0.7802 gr. bezwodnika węglowego i 0.1430 gr. wody. (Analizował Bron. Rożański).

	Oblicza się dla				Znaleziono
	C ₉ H ₇ N		C ₁₀ H ₉ N		I
C ₉	108	83.72%	C ₁₀	120	83.31%
H ₇	7	5.43	H ₉	9	6.22
N	14	10.85	N	14	—
	129	100.00		143	99.99

Z rozbiórów tych i z własności ciał analizowanych wynika, że podczas destylowania wysoko topniejącego produktu zagęszczenia z pyłem cynkowym powstają zasady chinolinowe, mianowicie mieszanina chinoliny z jej najbliższym homologiem metylechinoliną; tą ostatnią jest według wszelkiego prawdopodobieństwa chinaldina czyli α -metylchinolina.



Szczególniej rezultaty otrzymane z rozbiórów podwójnej soli platynowej, jakoteż spostrzeżenia poczynione na jodmetylatach, otrzymanych z zasady wrzącej w 238°C. i jodku metylu, stwierdzają, że podczas destylacji z pyłem cynkowym nie wytworzyła się jednolita zasada, lecz mieszanina dwu ciał, których jednak nie mogłem rozdzielić z powodu bardzo pokrewnych własności, jakoteż małej ilości materiału, którym na razie rozporządzałem.

Z pewnych względów teoretycznych, których uzasadnienie znajdzie czytelnik w końcu niniejszej rozprawki, zdawało mi się, że produktem destylowania mojego wytworu zagęszczenia z pyłem cynkowym powinna być czysta chinaldina. To też rezultaty analityczne były dla mnie do pewnego stopnia niespodzianką. Jeśli jednak zważymy, w jak wysokich temperaturach odbywają się tego rodzaju reakcje, to przyjdziemy do przekonania, że z wytworzonej w pierwszej chwili chinaldiny, może powstać wskutek wystąpienia grupy metylowej w formie metanu rdzenia pirydynowego, chinolina, która tedy byłaby już tylko drugorzędny wytworem działania, zanieczyszczeniem pierwszorzędnego, chinaldiny. Niestety w niniejszym przypadku orzec niepodobna o ile tłumaczenie takie byłoby zgodnem z rzeczywistym stanem rzeczy.

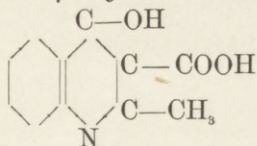
Z tego też powodu fakt wykrycia chinoliny i metylechinoliny w produkcie destylacji z pyłem cynkowym nie może być odpowiednio użytym do wyjaśnienia konstytucji wysoko topniejącego produktu kondensacji, okazuje on jedynie z całą ścisłością, że związek ów jest rzeczywiście pochodnym chinoliny.

Nowa istota okazała się w wysokim stopniu oporną na działanie takich czynników chemicznych jak alkalia lub kwasy. Można ją tygodniami całymi ogrzewać w roztworach silnie rozcieńczonych lub zgęszczonych wodników lub węglanów alkalicznych, bez sprowadzenia jakiegokolwiek bądź zmiany. Tak samo nie zmienia się pod wpływem rozwodnionych a nawet zgęszczonych kwasów. Żnosi równie wytrwale kilkunastodniowe ogrzewanie w otwartym naczyniu z rozwodnionym kwasem azotowym lub siarkowym jak i działanie zgęszczonego kwasu solnego w zatopionej rurze pod ciśnieniem w temperaturze 200° a nawet 260°C. Nie powiodło mi się tedy dotąd sprowadzić tymi drogami rozkładu drobin $C_{22}H_{10}N_2O_5$ na dwie prostsze $C_{11}H_9N_2O_3$ z równoczesnem przyłączeniem jednej drobin wody.

Co do wydatków nowej istoty, to wogóle zauważyć muszę, że w stosunku do ilości zużytych materiałów nie są zbyt świetnymi, jakkolwiek przenoszą parokrotnie wydatki pochodnych γ -oxychinoliny podczas kondensacyj acetofenonu z kwasami antranilowymi. Zależą one w znacznym stopniu od temperatury i czasu trwania reakcyi, jakoteż od ilości wprowadzonego w działanie acetyloctanu etylowego. Gdy np. 50 gr. kwasu antranilowego ogrzewałem z 70 gr. acetyloctanu etylowego w kolbce około 40 godzin do temp. 130° a następnie w ciągu dalszych 40 zwolna podniosłem temperaturę aż do 160°C. wydatek wyniósł przeszło 16 gr. czystego wytworu kondensacyi t. j. 32% użytego kwasu antranilowego. Gdy inną razą 3 gr. kwasu antranilowego ogrzewałem w zatopionej rurze 6 godzin z 6 gr. acetyloctanu etylowego w temperaturze 182°C, otrzymałem tylko 0.4622 gr. wytworu kondensacyi t. j. około 16% ilości użytego kwatu antranilowego. Widocznie, że w wyższej temperaturze odbywa się przedewszystkiem rozkład kwasu antranilowego na bezwodnik węglowy i anilinę, gdy tymczasem podczas długotrwałego działania w niższej temperaturze mogą się wytworzyć pewne pierwszorzędne produkty zagęszczenia, które potem w wyższej temperaturze dają stały, wysoko topniejący produkt kondensacyi, nie ulegający już przytem rozkładowi na ciała prostsze. W tym razie wytwory kondensacyi byłyby analogiczne do tych, które np. powstają z aniliny i acetyloctanu etylowego wskutek wydzielenia się jednej tylko drobiny wody, w procesach Limpacha i Courada, a które dopiero przez silniejsze ogrzanie do 240°C. z utratą drobiny wyskoku etylowego zagęszczają się w pochodne chinoliny.

Podobnie jak przy kondensacyach z acetofenonem próbowałem i tutaj użycia pewnych ciał wodę odciągających np. chlorku cynkowego, jednakże bez pomyślnego rezultatu, powstają tu bowiem produkty uboczne, które zanieczyszczają wytwór kondensacyi i utrudniają wydzielenie go w stanie wolnym.

β -Kwas γ -oxychinaldinowy.



Obok związku składu $C_{22}H_{16}N_2O_5$ występuje w wytworze kondensacyi kwasu antranilowego z acetyloctanem etylowym drugie jeszcze ciało empiryczne składu $C_{11}H_9N_2O_2$. Materyałem do otrzymania tego

związku są alkoholowe rozczyony owej gęstwy oleistej, w której skryształizują się igiełki $C_{22}H_{16}N_2O_5$. Rozczyony te podgęszcza się ponownie do pierwotnej konsystencji przez oddestylowanie wysokoku w kąpeli wodnej i pozostawia w spokoju w zwykłej pokojowej temperaturze przez kilka tygodni. W ciągu tego czasu wydziela się z oleistej gęstwy drobne kryształki, które tak samo jak przedtem produkt kondensacji $C_{22}H_{16}N_2O_5$, oddzielam od oleju za pomocą wysokoku, w którym na zimno nowy związek jest nierozpuszczalnym. Masę krystaliczną pozostałą na sączku oczyszczam następnie przez parokrotne krystalizowanie z wrzącego wysokoku etylowego, aż do uzyskania związku o stałej temperaturze topliwości i rozkładu. Z zimnych wysokowych ekstraktów materii oleistej można przez ponowne oddestylowanie wysokoku z kąpeli wodnej i pozostawienie oleju do dalszego krystalizowania uzyskać znowu po upływie kilku tygodni lub miesięcy pewne ilości materii $C_{11}H_9NO_3$. Związek ten otrzymywałem z olejów pozostałych po skryształizowaniu się ciała $C_{22}H_{16}N_2O_5$ także dwoma innymi drogami a to albo rozpuszczając oleje w zgęszczonym kwasie siarkowym i rozczyn taki wlewając we wodę, przyczem wydzieli się po pewnym czasie ciało $C_{11}H_9NO_3$ albo też rozpuszczając olej w ługu sodowym i wysycając następnie rozczyń alkaliczny strumieniem bezwodnika węglowego, który z płynu wytrąca brudno czekoladowe lub rdzawe kłaczkowate osady, surowy materiał do wytworzenia przez krystalizowanie czystego ciała $C_{11}H_9NO_3$.

Każdą z tych dróg dochodzi się do wydatków niższych od wydatków produktu zagęszczenia $C_{22}H_{16}N_2O_5$, wynoszą one zaledwie 8—12% ilości użytego do kondensacji kwasu antranilowego.

Przy rozbiórach tej materii uzyskałem następujące liczby:

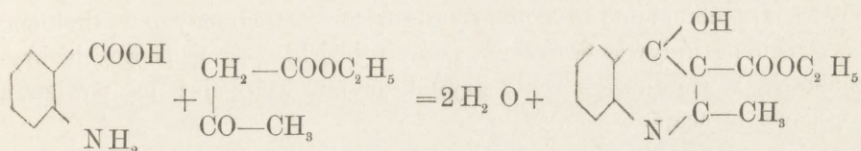
I) 0.2917 gr. istoty osuszonej w $104^{\circ}C$. dały 0.6977 gr. bezwodnika węglowego i 0.1201 gr. wody.

II) 0.1760 gr. tej samej istoty dały 10.4 cm. sześć azotu przy $19^{\circ}C$. i 739 mm. ciśnienia barometrycznego.

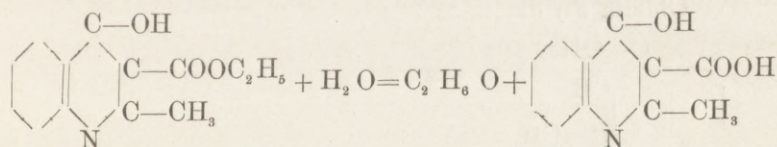
Oblicza się dla		Znaleziono	
C ₁₁	132 . . .	65.03%	I 65.23%
H ₉	9 . . .	4.43	4.57
N	14 . . .	6.90	—
O ₃	48 . . .	23.64	6.60%
	209 . . .	100.00	—

Analizy doprowadzają do wzoru C₁₁H₉NO₃ t. j. do wzoru kwasu oxymetylocholinowego.

Już na podstawie dotychczasowych spostrzeżeń w dziedzinie procesów zagęszczeń kwasów antranilowych, prawdopodobnym było mniemanie, że działanie w niniejszym razie odbyło się według równania



z wytworzeniem estru etylowego kwasu γ -oxychinaldinowego, który już jednak w samym procesie zagęszczania pod wpływem jednej drobiny wody uległ zmydleniu

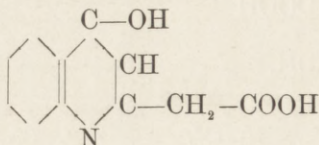


na wolny β -kwas- γ -oxychinaldinowy.

Ciało tej konstytucji otrzymali w roku 1888 M. Conrad i L. Limpach¹⁾ przez utlenienie odpowiedniego γ -oxychinaldinaldehydu nadmanganianem potasowym, a związek ich okazywał temp. topliwości 245°C. Mój kwas topniał z równoczesnym rozkładem w rurce włoskowatej w szybko ogrzanej kąpeli w 256°C., w większych jednak ilościach ogrzany w probierce w kąpeli metalowej rozkładał się już w 240°C. Gdy jednak w moim przypadku kondensacya kwasu antranilowego

¹⁾ M. Conrad i L. Limpach: Ber. d. d. chem. Ges. XXI. 1975.

z acetyloctanem etylowym mogła się też odbywać w tym sensie w jakim ma miejsce w kwasie antranilowym i acetofenonie, doprowadzając do ciała izomerycznego, struktury

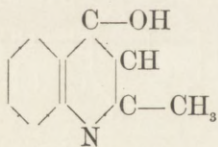


zależało wiele na dokładnem okazaniu tożsamości obydwu, na tak różnych drogach otrzymanych ciał. Szczęśliwym zbiegiem okoliczności Conrad i Limpach, podają dla kwasu swego cały szereg reakcyi. Powtórzyłem je wszystkie i z moim związkiem, przyczem okazała się zgodność zupełna, tak iż z wszelkiem prawdopodobieństwem rzecz można, że ciało moje jest identycznym z β -kwasem γ -oxy-chinaldinowym opisanym przez Conrada i Limpacha.

W temperaturze 240°C . kwas mój rozkłada się na bezwodnik węglowy i γ -oxychinaldinę i w tej więc reakcyi odpowiada swemu prototypowi. Oxychinaldinę ze stopu wyciągnąłem rozwodnionym wyskokiem, z którego po upływie dłuższego czasu wydzielila się w pięknych kryształkach, zawierających wodę krystalizacyjną, którą już na powietrzu częściowo utracają.

0.1374 gr. materyi osuszonej w 110°C . dały 10.9 cm. sześć. azotu w temperaturze 17°C . a pod ciśnieniem 731 milimetrów. Odpowiada to 0.0120474 gr. azotu.

Oblicza się dla



C_{10}	120	. . .	75.47%
H_9	9	. . .	5.66
N	14	. . .	8.80
O	16	. . .	10.09
	159	. . .	99.99

Znaleziono

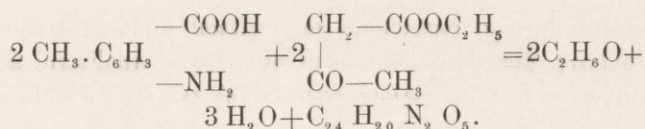
—
—
8.78%
—

Oxychinaldina topniała w 230 — 231°C . W wodnych roztworach okazywała smak gorzki i barwiła się z chlorkiem żelazowym intensywnie żółto czerwono.

Zresztą preparat mój posiadał wszystkie własności podane dla γ -oxychinaldiny przez Knorra, Conrada i Limpacha oraz innych badaczy¹⁾.

Kondensacya kwasu m-h-antranilowego z acetyloctanem etylowym. (?) Bezwodnik $C_{24}H_{20}N_2O_5$.

Reakcyja pomiędzy kwasem m-h-antranilowym i acetyloctanem etylowym odbywa się tak samo jak w kwasie antranilowym podług równania



Sposób przeprowadzenia jej jest kopią metody zastosowanej dla związku $C_{22}H_{16}N_2O_5$. Temperaturę działania utrzymuję zwykle w granicach 140—170°C. Wytwór działania oddzielam tak samo od olejów wyskokiem etylowym, poczem oczyszczam go przez dwukrotną krystalizacyę z wyskoku amylowego w którym jednak nawet w temperaturze wrzenia w bardzo małej rozpuszcza się ilości.

I) 0.2171 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 0.5497 gr. bezwodnika węglowego i 0.0957 gr. wody.

II) 0.1229 gr. tej samej materyi dały 6.8 cm. sześć. azotu w temperaturze 10.3°C. i pod ciśnieniem 740 mm.

Oblicza się dla		Znaleziono	
$C_{24}H_{20}N_2O_5$		I	II
C_{24}	288 . . . 69.23%	69.05%	—
H_{20}	20 . . . 4.81	4.90	—
N_2	28 . . . 6.73	—	6.46%
O_5	80 . . . 19.23	—	—
	<u>416 . . . 100.00</u>		

Nowy związek, homolog ciała $C_{22}H_{16}N_2O_5$, nie topnieje w granicach temperatur, któreby można zaobserwować z pomocą zwykłego

¹⁾ Ludwig Knorr: Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 2595; XVII, 540; XX, 1397; Ann. Chem. 236, 69.

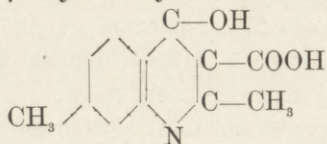
Ludwig Knorr u. Otto Antrick: Ber. XVII, 2870. M. Conrad u. L. Limpach: Ber. d. d. chem. Ges. XX, 944 i 948; XXI, 1965; M. Conrad u. Fr. Eckhardt: Tamże XXII, 73.

termometru rtęciowego. W temperaturze 350° nie ulega jeszcze żadnej zmianie.

Jest nierozpuszczalnym we wszystkich częściej używanych organicznych rozczynnikach, jedynie wrzący wyskok amyłowy lub lodowy kwas octowy rozpuszcza go w małych ilościach, a z rozczynników tych po ostygnięciu krystalizuje się w cieniutkie białe igielki, zbijające się w wełniste masy. Jest nierozpuszczalny w wodzie i kwasach mineralnych, rozpuszczalny w gorących wodnikach alkalicznych.

Wydatek produktu zagęszczenia jest i w tym razie mały. Z 50 gr. kwasu m-h-antranilowego otrzyrywałem około 13 gr. czystego, z wyskoku przekrystalizowanego, bezwodnika $C_{24}H_{20}N_2O_5$. Znaczne ilości kwasu m-h-antranilowego rozkładają się podczas kondensowania się na CO_2 i m-toluidynę, jak się przekonałem umyślnymi analizami zasad wyfrakcyonowanych z żółtych olejów pozostałych po wydzieleniu igiel nowego związku.

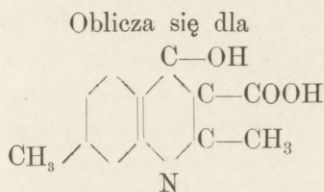
β -Kwas γ -oxy- α -metyl-m-toluchinolinowy.



Pewnego razu, gdy w zamiarze rozłożenia ciała bezwodnikowej natury $C_{24}H_{20}N_2O_5$, poddałem je ze znaczniejszą ilością rozwodnionego ługu sodowego kilkudniowemu ogrzewaniu w kąpeli wodnej i następnie z alkalicznego płynu wydzieliłem kwasem solnym materię organiczną, znalazłem po przekrystalizowaniu jej z wyskoku amyłowego, że posiada znacznie niższą temperaturę topliwości aniżeli związek pierwotny, mianowicie 248°C. i skład odpowiadający empirycznemu wzorowi $C_{12}H_{11}NO_3$.

I) 0.1745 gr. istoty osuszonej w ekssykatorze dały 0.4263 gr. bezwodnika węglowego i 0.0818 gr. wody.

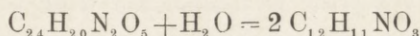
II) 0.1168 gr. tej samej istoty dały 6.6 cm. sześć. azotu w temp. 10°C. a pod ciśnieniem 741 mm.



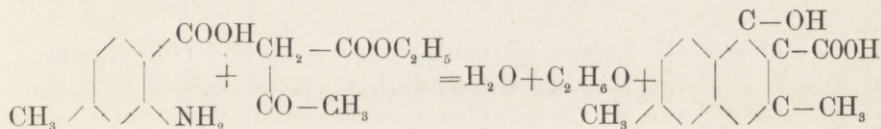
C ₁₂	144	. .	66.36 %
H ₁₁	11	. .	5.07
N	14	. .	6.45
O ₃	48	. .	22.12
	217		100.00

Znalazłem	
I	II
66.62 %	—
5.20	—
—	6.61 %
—	—

Związek ten musiał się wytworzyć z ciała C₂₄H₂₀N₂O₅ wskutek przyłączenia składników jednej drobinę wody



założywszy naturalnie, że związek C₂₄H₂₀N₂O₅ użyty do owego doświadczenia był materyą chemicznie czystą. Właśnie jednak co do tego punktu niema należytej pewności, albowiem materya niebyła umyślnie krystalizowaną i mogła w swej pierwotnej formie zawierać już jako przymieszkę istotę C₁₂H₁₁NO₃, która podczas zagęszczenia kwasu m-h-antranilowego z acetyloctanem etylowym wytwarzały się według różnicowania



a więc przez proces zupełnie analogiczny do procesu otrzymywania β kwasu γ -oxychinaldinowego.

Z drugiej jednak strony faktem jest, że w jednym z doświadczeń w którym na 1 drobinę kwasu m.homoantranilowego (13.5 gr.) użyłem nieco więcej niż 2 drobinę acetyloctanu etylowego (24 gr. zamiast 23) otrzymałem w płynie po 55 godzinnem ogrzewaniu na wolnym płomieniu do temperatury bliskiej wrzenia, masę białych igieł, które zagotowane z ługiem sodowym do utworzenia klarownego rozeżynu dały następnie z kwasem solnym białe igły istoty organicznej, topniejące po przekryształowaniu z wrzącego wyskoku w 248°C. Ciało to musiało więc powstać wskutek hydrolizy bezwodnika w uprzednim zawartego płynie. Do sprzecznych z tem doświadczeniem rezultatów dochodziłem ilekroć starałem się rozłożyć bezwodnik krystalizowany z wyskoku amyloвого. Możliwym jest, że do łatwej hydrolizy skłonna jest tylko

materya świeżo otrzymana, wszelka inna może już wymagać pewnych specjalnych warunków koncentracji wodnika, temperatury itp, których dotąd odpowiednio dobrać nie umiałem.

Z własności kwasu $C_{12}H_{11}NO_3$ nie wiele na razie podać mogę, z powodu iż małe tylko ilości materyi miałem dotąd w ręku.

Krystalizuje się z wrzącego wysokoku amyłowego, z benzolu lub toluolu w cieniutkich białych jedwabisto-lśniących igiełkach, które topnieją bez rozkładu na płyn jasno żółty w temperaturze $249^{\circ}C$.

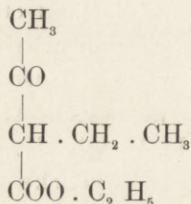
W organicznych rozczynnikach jest znacznie łatwiej rozpuszczalny niż bezwodnik $C_{24}H_{20}N_2O_5$.

Jest ciałem o własnościach wybitnie kwasowych.

W oleistych, ciemno zabarwionych gęstwach, pozostających w formie wysokowego rozczywnu podczas oddzielania produktu kondensacyi $C_{24}H_{20}N_2O_5$, wydzielają się po odpędzeniu wysokoku w kąpieli wodnej po upływie dłuższego czasu popielato zabarwione grudki materyi topniejącej około $220^{\circ}C$. Materyę tę drogą krystalizowań z wysokoku etyłowego lub 50% kwasu octowego można zupełnie oczyścić, tak że okazuje temperaturę topl. $248^{\circ}C$. Materya ta jest zatem ciałem identycznym z opisanym kwasem topl. w $248^{\circ}C$. a wytwarzać się musi z kwasu m-h-antranilowego i acetyloctanu etyłowego podług już podanego równania.

Kondensacya kwasu antranilowego z etyl-acetyloctanem etyłowym. Bezwodnik $C_{26}H_{24}N_2O_5$.

Ze względów teoretycznych, dla poznania mechanizmu działania kwasów antranilowych na acetyloctan etyłowy, bardzo ważnem i ciekawem było poznanie przebiegu kondensacyi w razie użycia grupą etyłową podstawionego acetyloctanu etyłowego



Wbrew oczekiwaniom już przedwstępne doświadczenia okazały mi, że i w tych przypadkach kondensacye odbywają się, o ile dotąd stwierdzić mogłem, z wytworzeniem bezwodnikowych produktów zagęszczenia.

Ogrzewałem 26 gr. kwasu antranilowego z 34 gr. etylacetyloctanu etylowego w kolbecie zanurzonej w kąpeli metalowej w temperaturze 135 do 175°C. około 100 godzin. Z klarownego zupełnie płynu skryształizowuje się po ostygnięciu w żółte igły nowa materya, nierozpuszczalna w zimnym wysoku, i którą na tej właśnie zasadzie oddzieliłem od oleju. Wydatność wynosiła około 2.5 gr. Materyę tę oczyściłem przez krystalizowanie z wrzącego wysoku etylowego, w którym jednak rozpuszcza się tylko bardzo nieznacznie; przeszło litr 96% wysoku był potrzebny do rozpuszczania powyższej ilości. W ciągu doby skryształizowały się w płynie żółte igielki, które na sączku zebrałem, wysokiem przemyłem dla usunięcia zielonawo-żółto fluorującego ługu poksztaltnego następnie na bibule a wreszcie w eksykatorze do rozbiórów osuszyłem.

I) 0.1896 gr. materyi dały 0.4890 bezwodnika węglowego oznaczenie wody stracono.

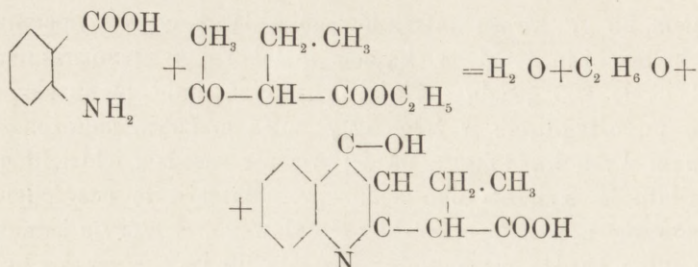
II) 0.2540 gr. materyi dały 0.6601 gr. bezwodnika węglowego i 0.1299 gr. wody (I i II analizował B. Rożański).

III) 0.1346 gr. materyi dały 7.7 cm. sześć. azotu pod ciśnieniem 732 cm. i w 18°C. co odpowiada 0.00855932 gr. azotu.

Oblicza się dla				Znaleziono		
	C ₂₆	H ₂₄	N ₂ O ₅	I	II	III
C ₂₆	312	.	70.27%	70.33%	70.87%	—
H ₂₄	24	.	5.40	—	5.68	—
N ₂	28	.	6.31	—	—	6.36%
O ₅	80	.	18.02	—	—	—
	444		100.00			

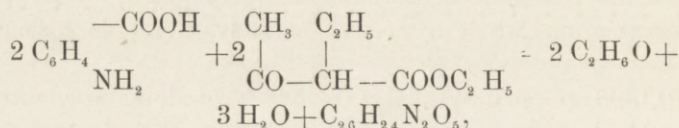
Nowy związek własnościami swymi przypomina bezwodniki otrzymane z obydwu kwasów antranilowych i acetyloctanu etylowego. Podobnie jak one i ten nowy związek jest ciałem o charakterze kwasowym, rozpuszczalnym, jakkolwiek tylko bardzo powoli w gorących ługach alkalicznych, a nierozpuszczalnym w kwasach; bardzo trwałym i opornym na działanie czynników chemicznych. W rozczynnikach organicznych tylko w małej ilości w temperaturach wrzenia rozpuszczalny jak w wysoku etylowym i amyłowym, acetonie i benzolu. Rozpuszczalny w lodowym kwasie octowym. Nierozpuszczalny w eterze ani we wrzącej wodzie. Topnieje nieco niżej od swoich analogów bo w 286°C.

Z konstytucyi etylacetyloctanu etylowego wynika, że kondensacya w tym razie musiała się odbywać na modłę procesów acetofenonu i kwasów antranilowych, a więc prawdopodobnie w pierwszej swej fazie podług szematu



Takiego jednak wytworu, ciała $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3$, dotąd nie odnalazłem.

Ciało wykryte wytworzyło się podług równania



t. j. drogą tą samą jaka doprowadzała do poprzednio opisanych bezwodników.

Kondensacya kwasu m-h-antranilowego z etylacetyloctanem etylowym. Bezwodnik $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$.

W zupełnie takich samych warunkach i na tej samej drodze, której użyłem do wydzielenia wyżej otrzymanego produktu zagęszczenia kwasu antranilowego i etylacetyloctanu etylowego, otrzymałem także niniejsze ciało.

Z 15 gr. kwasu m-h-antranilowego i 17 gr. etylacetyloctanu etylowego w temperaturach 140—170°C. wytworzyło się około 5 gr. wytworu kondensacyi. Z wielkich ilości wrzącego wysokoku etylowego wykrystalizowany związek dał w rozbiorach liczby zgodne z obliczonymi dla ciała $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$.

I) 0.2012 gr. istoty osuszonej w ekcykatorze dały 0.5306 gr. bezwodnika węglowego i 0.1124 gr. wody.

II) 0.1928 gr. tej samej istoty dały 0.5039 gr. bezwodnika węglowego i 0.1060 gr. wody. (I i II analizował Br. Rożański).

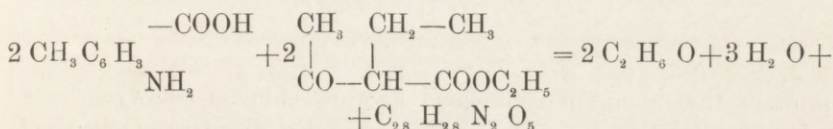
III) 0.1083 tej samej istoty dały 6.1 cm. sześć, azotu pod ciśnieniem 730 cm. i w 20°C. co odpowiada 0.006649 gr. azotu.

Oblicza się dla		Znaleziono		
$C_{28}H_{28}N_2O_5$		I	II	III
C_{28}	336 . . 71.19%	71.92%	71.27%	—
H_{28}	28 . . 5.93	6.20	6.11	—
N_2	28 . . 5.93	—	—	6.13%
O_5	80 . . 16.95	—	—	—
	<hr/> 472 100.00			

Związek ten nie topnieje jeszcze w temperaturze 345°C. krystalizuje się w białych igielkach, niekiedy spisowato rozszerzonych. W wyskoku etylowym, amylovym i w lodowym kwasie octowym rozpuszcza się nieco w temperaturach wrzenia rozczynnika, w innych częściej używanych organicznych rozczynnikach nierozpuszczalny, lub tylko bardzo trudno rozpuszczalny.

Rozpuszczalny w alkaliach, nierozpuszczalny w mineralnych kwasach. —

Związek ten wytworzył się ze składników według równania



a zatem ową ogólną typową reakcją doprowadzającą do tych zagadkowych, swą wielkością drobinową wcale poważnych ciał.

Uwagi teoretyczne nad opisanymi procesami zagęszczeń.

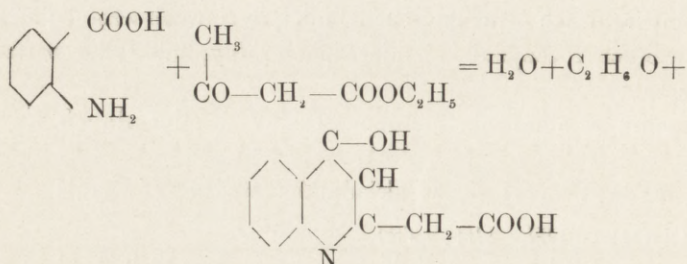
Skoro rzucimy okiem na całość złożonego w niniejszej rozprawce materiału doświadczalnego, spostrzegamy, że opisane dotąd procesy kondensacyjne rozdzielić można na dwie grupy, pierwsza zagęszczeń pod wpływem acetofenonu i druga zagęszczeń pod wpływem acetyloctanu etylowego.

Zagęszczenia kwasów antranilowych z acetofenonem na pochodne chinoliny są najprostsze co do swego mechanizmu z pomiędzy opisanych. Objaśnia się to prostą naturą acetofenonu, który rozporządzając jedynie dwoma grupami zdolnymi do wzięcia udziału w reakcyi z grupą karboxylową i amidową kwasów antranilowych, t. j. grupą metylową i ketonową, zagęszczać się może w jeden tylko sposób, w tekście już podany.

Natomiast ruchliwa do wszelkich działań chemicznych bardzo podatna drobina acetyloctanu etylowego w swem oddziaływaniu na kwasy

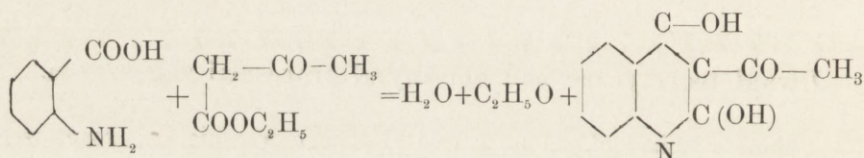
antranilowe pozostawia już szerokie pole kombinacyom, tłumaczącym mechanizm reakcyj. Jakoż już sam fakt wystąpienia dwu różnych ciał w produktach działania kwasu antranilowego na acetyloctan etylowy jest może przejawem wielostronności tego ostatniego związku. Gdybyśmy na razie ograniczyli się do najprostszego przypadku oddziaływania jednej drobiny kwasu na jedną drobinę eteru, mielibyśmy już do wyboru pomiędzy trzema, teoretycznie jednakowo możliwymi i równie uprawnionymi, a jednak zupełnie różnymi sposobami zagęszczenia się tych ciał w pochodne chinoliny.

Pierwszy proces odpowiadałby kondensacyom acetofenonowym



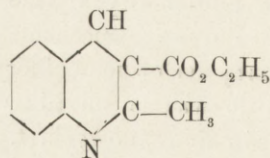
i doprowadzały do nieznanych dotąd kwasów chinolin octowych.

Drugi należałby do typu opisanej przez Friedländera i Göhringa ¹⁾ kondensacyi aldehydu o-amidobenzalowego z acetyloctanem etylowym w temperaturze 160°, jego rezultatem



byłyby keton dwuochinoliny.

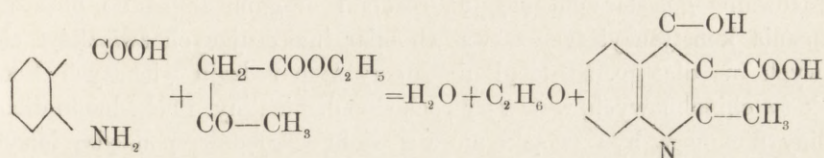
Trzeci byłby rozszerzeniem reakcyi tych samych autorów i na tych samych przeprowadzonej ciałach, w zwykłej temperaturze a w płynach alkalicznych, tam wydał on eter kwasu α -lepidinowego ²⁾.



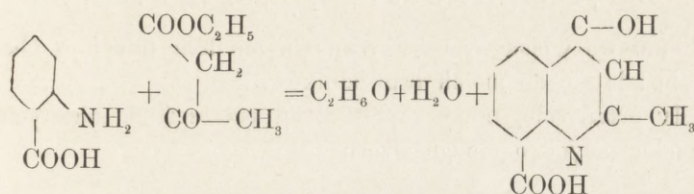
¹⁾ Paul Friedländer u. C. F. Göhring: Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 1838.

²⁾ Tamże: XVI. 1837.

tu doprowadza do β kwasu γ -oxychinaldinowego:



Wreszcie przypuściwszy, że grupa karboxylowa kwasów antranilowych nie bierze udziału w kondensacyi, mielibyśmy jeszcze czwartą możliwość analogiczną do syntez przeprowadzonych przez Knorra, jakoteż przez Conrada i Limpacha¹⁾; która dałaby kwas zawierający grupę karboxylową w rdzeniu benzolowym

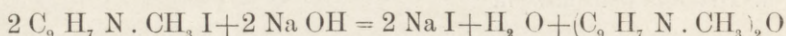


Szczęśliwym przypadkiem jeden z produktów otrzymanych podczas kondensacyi kwasu antranilowego z acetyloctanem etylowym okazał się identycznym ze znanym już co do swej konstytucyi β -kwasem γ -oxychinaldinowym, tem samym widocznem już było, że przynajmniej pewna część składników wprowadzonych w działanie reaguje podług szematu trzeciego.

Związek ten jednak nie jest jedynym wytworem działania, obok niego, i to w większej ilości występuje zawsze drugi produkt, który sądząc ze składu empirycznego mógłby być bezwodnikiem pierwszego. Czy faktycznie ciała te w takim pozostają stosunku, czy związek bezwodnikowy powstaje dopiero pod wpływem wyższej temperatury i dłuższego gotowania z pierwszorzędnych produktów zagęszczenia jednej drobiny kwasu i jednej drobinę estru, i któremu z czterech powyżej wyliczonych prostszych produktów związek ten odpowiada, czy też może wytwarza się wprost wskutek oddziaływania równoczesnego dwóch drobin obydwóch składników w reakcyę wprowadzonych, jak to uwidoczniłem w szematycznych równaniach, na wszystkie te pytania na razie odpowiedzieć nie mogę, są one dotąd kwestyą otwartą, którą rozjaśnić mogą tylko długie a mozolne experimentalne prace.

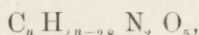
¹⁾ Porównaj literaturę strony 33.

Nie zrażając się na razie ogromem samego materiału i trudnością opracowania go, starałem się już różnemi drogami dojść do bliższego poznania konstytucyi tych ze wszech miar interesujących związków, ciekawych już dlatego, że dotąd nie znamy tego rodzaju większych kompleksów chinolinowych, wyjąwszy pochodne dichinoliny. Pochodniami dichinoliny nie mogą być związki moje z wielu względów, pomiędzy innemi i dlatego, że podczas destylowania z pyłem cynkowym dają chinolinę i chinaldinę, nie dają jednak dichinoliny lub jej analogów. Zresztą wśród ciał chinolinowych spotykamy jeszcze bezwodniki zasad amonowych (cz. tlenki czwartorzędnych zasad), których prototyp powstaje z jodmetylatu chinoliny przez działanie wodnika sodowego ¹⁾.



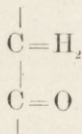
ciała te jednak ani we własnościach fizycznych, ani tem mniej w chemicznych nie zbliżają się do moich bezwodników.

Mamy tedy przed sobą nowy zupełnie typ połączeń chemicznych, szereg ciał homologicznych ogólnego wzoru



ciał o charakterze słabo kwaśnym.

Dalsze doświadczenia okazują, że reakcyje te mogą być bardzo znacznie rozszerzone, zupełnie bowiem podobne związki otrzymałem już z kwasów antranilowych i benzoyloctanu etylowego a nawet z estru kwasu malonowego; wskazywałoby to, że wszystkie związki zawierające ugrupowanie atomów odpowiadające szematowi



mogą doprowadzić z kwasów antranilowych do pochodnych chinolinowych.

Wobec tego nie dziwnem nam będzie, że w odpowiednich warunkach, zagęszcza się kwas pyrogronowy, aldehyd octowy, propionowy i oenantowy z kwasem antranilowym w pochodne należące zapewne również do szeregu chinoliny, uderzającym jest natomiast, że o ile przedwstępne doświadczenia pouczają, działają na siebie nawet kwas m-amidobenzoesowy i acetyloctan etylowy. Gdyby się potwierdziły spostrzeże-

¹⁾ W. La Coste: Ber. d. d. chem. Ges. XV. 194.

nia odnoszące się do tej ostatniej reakcyi, to cały mechanizm procesów kondensacyjnych wystąpiłby w innym świetle.

W tych rozlicznych, tu tylko szkicowo zaznaczonych kierunkach, poruszają się obecnie studia moje nad syntezami w szeregu chinoliny; ich, jak dotąd przynajmniej, pomysłny postęp uprawnia do nadziei, że w niedalekim czasie będę mógł złożyć na tem miejscu wyniki dalszych prac doświadczalnych.

